

基于 Kinetics 状态转移模型的丁腈橡胶老化建模

张 坤, 姚金勇, 姜同敏

(北京航空航天大学 可靠性与系统工程学院, 北京 100191)

摘要:针对丁腈橡胶(NBR)材料密封性能的退化预测问题,提出了基于橡胶宏观力学性能变化与分子链断裂、交联等微观机理相关联的数学模型。利用 Kinetics 动态状态转移模型,选择氧化交联和大分子断链为两个主要微观缺陷,采用缺陷状态的混合产生模式表征橡胶静态宏观力学性能衰退趋势,建立了 NBR 老化模型。利用 NBR 热氧加速老化试验得到的不同温度下压缩永久变形保持率退化数据,通过对比现有橡胶退化模型验证了基于所建橡胶老化模型的有效性。基于缺陷状态转移的橡胶性能老化建模过程为橡胶性能老化分析提供了一种新方法,有利于各类橡胶老化寿命的评估研究。

关键词:NBR; 老化; Kinetics 模型; 微观缺陷; 力学性能

中图分类号:TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)02-0075-05

丁腈橡胶(NBR)由于具有优良的耐油性能、耐热性能、物理性能等,已成为航空、汽车、机械制造等领域重要的密封材料。在实际工作环境中,由于受机械力、空气中氧气和环境温度等外部应力因素的共同作用,NBR 会产生累积永久变形,导致材料压缩比减小而产生泄漏,造成密封件的功能失效。随着化学材料技术的不断发展和机械工程需求的不断提高,NBR 的物理化学性能水平也不断提高。橡胶性能水平的提高同时也为材料的可靠性与寿命评估技术带来了困难与挑战。如何快速准确评估和验证 NBR 的使用寿命成为工程上必须解决的问题。

针对橡胶的性能老化过程,目前主要研究方法是基于时温等效原理和扩散限制氧化模型理论,利用加速老化试验预测橡胶寿命,常用的寿命模型有线性关系法、二元数学模型、三元数学模型等^[1]。

本工作为了更加准确地预测 NBR 老化趋势,针对其使用环境下主要退化机理即热氧老化,分析橡胶材料的宏观力学性能与微观机理之间的关联,提出了一种基于缺陷状态转移的 NBR 老化建模方法,以期寿命评估提供理论依据。

基金项目:“973”国家安全重大专项项目(613128)

作者简介:张坤(1986—),男,江苏沛县人,现在上海华为技术有限公司工作,博士,主要从事产品退化预测研究。

1 橡胶性能老化分析

1.1 老化机理

橡胶老化一般是指在加工、贮存和使用过程中,因受到内部和外部各种因素的综合作用,材料的组成或结构受到破坏,从而导致其逐渐失去原有性能甚至丧失使用价值的现象。橡胶老化的实质是橡胶分子链的主链、侧链和交联键发生了断裂,同时产生新的分子链交联。

1.2 微观缺陷与宏观性能映射分析

在橡胶制品的贮存或使用过程中,热氧化反应是主要的老化形式。本文主要关注热氧老化引起的橡胶微观机理、宏观性能退化以及两者间的关系。

在热氧老化过程中,橡胶材料的宏观力学性能降低的主要原因是分子链发生降解和交联反应。降解反应导致分子链断裂,即相对分子质量下降,从而使材料变软、发粘并丧失机械强度,橡胶材料的密封性能变差;氧化交联则往往使橡胶材料的密封性能变好^[2]。以天然橡胶硫化胶的热氧老化为例,在老化初期以交联为主,总交联密度升高,多硫键减少,单硫键和双硫键增加,弹性、拉伸伸长率下降,压缩永久变形、交联密度、定伸应力和硬度增大;但继续老化后,主链断裂逐渐占据主导地位,发生了氧化裂解,使橡胶力学性能和交联密度下降,压缩永久变形增大^[1]。

由此可见,橡胶宏观性能的变化与氧化交联-分子断键两者之间的优势密切相关,研究这两者之间的数学模型也是准确建立橡胶性能老化模型的关键。

1.3 老化性能指标确定

橡胶制品性能老化程度的评定主要是研究材料的力学性能、热性能以及外观明显变化,常用的评定指标有:(1)物理性能,包括拉伸强度、拉断伸长率、压缩永久变形、回弹值、邵尔 A 型硬度;(2)样品外观,包括变软、发粘,变硬、发脆,表面发霉等现象;(3)热性能,包括玻璃化温度、热降解起始温度等。

密封材料由于受机械力、介质及空气中的氧和温度的共同作用产生累积永久变形,易导致橡胶压缩比减小而产生泄漏,直至丧失机械性能^[3]。因此,本工作常将压缩永久变形作为橡胶材料主要宏观性能的特征参数。

2 Kinetics 模型

Kinetics 模型是基于产品内部物理化学反应过程建立的退化模型,其建模思想认为产品损坏或退化的根本原因在于产品缺陷状态的变化。基于 Kinetics 的状态转移建模方法认为,任何物理系统的退化都包括以下两步过程:(1)系统产生微观缺陷;(2)微观缺陷状态的后续变化导致系统宏观行为的变化^[4]。

产品宏观退化行为是物理、化学反应过程驱动微观缺陷产生和发展引起的。这种微观缺陷状态的发展变化规律可以用内部微观状态的转变过程和强度来描述,当微观状态的改变超过可允许的范围就会发生失效。缺陷状态在应力作用下逐步发生变化直至到达失效状态的过程称之为状态转移。状态之间的转移过程可以用动力学微分方程来描述^[5]。

设 $A(t)$ 是与产品内部缺陷状态相关联的某个向量,则产品内部缺陷状态变化导致性能退化可用如下动力学微分方程来表示:

$$dA(t)/dt = K(S)A(t) \quad (1)$$

$dA(t)/dt$ 表示物理、化学反应过程的速率。 $K(S)$ 是与应力有关的状态转移矩阵。矩阵中的项为阿累尼乌斯方程,反应了状态转化的强度。

这种内部状态方程虽然能描述退化的过程,但没有将内部状态与外部可观测的性能变化量联系起来。将内部状态以一定的函数 f 映射到性能退化量,即可建立退化模型:

$$D(t) = f(A(t)) \quad (2)$$

在实际应用中,内部状态与性能退化量之间常常是线性关系,即

$$D(t) = f(A(t)) = MA(t) \quad (3)$$

式中 M 为线性系数矩阵。由于缺陷状态变化与性能退化是一一对应的,因此缺陷状态的产生方式将直接影响着产品的宏观退化行为。缺陷状态的产生模式一般有单步、连续、混合以及几种模式的组合^[5]。

(1) 单步模式

单步模式模型对应的状态转移矩阵为

$$\left. \begin{array}{l} A_1 \xrightarrow{K_1} A_F \\ K(S) = \begin{pmatrix} -K_1 & 0 \\ K_1 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \right\} \quad (4)$$

式中 A_1 和 A_F 为内部状态向量, K_1 为反应速率常数。下面公式中符号意义相同。

(2) 连续模式

连续模式模型对应的状态转移矩阵为

$$\left. \begin{array}{l} A_1 \xrightarrow{K_1} A_2 \xrightarrow{K_2} A_F \\ K(S) = \begin{pmatrix} -K_1 & 0 & 0 \\ K_1 & -K_2 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \right\} \quad (5)$$

此种模型适合于由两个或多个缺陷状态连续发生的情形。

(3) 混合模式

混合模式模型对应的状态转移矩阵为

$$\left. \begin{array}{l} A_1 \xrightarrow{k_1} A_F \\ A_2 \xrightarrow{k_2} A_F \\ K(S) = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ 0 & -k_2 & 0 \\ k_1 & k_2 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \right\} \quad (6)$$

此种模型适合于由两个或多个缺陷状态混合竞争发生的情形。

3 橡胶性能老化建模

根据上述分析,假设橡胶内部存在两类微观

缺陷:分子链断链和交联。在热氧老化作用下,这两种缺陷状态在温度、应力和氧气作用下逐渐发生变化直至达到材料失效状态。由于这两种微观缺陷同时发生状态转移,因此本研究认为 NBR 的热氧老化过程为缺陷状态的混合转移过程。

假设分子链断链的缺陷状态转移过程为



分子链交联的缺陷状态转移过程为



式中, k_1 为分子链断链速率, k_2 为分子链交联速率。利用微观缺陷转移的动力学微分公式(1),可得橡胶缺陷状态的退化趋势。

在实际应用中,内部状态与性能退化量之间常常是线性关系。根据上述分析,确定了橡胶老化过程为缺陷状态的混合转移过程,利用公式(1)和(3),可得橡胶性能退化量的表达式:

$$D(t) = m(e^{k_1 t} A_{10} + e^{k_2 t} A_{20}) \quad (9)$$

式中, m 为橡胶性能指标常数。阿累尼乌斯在 1880 年研究电子元器件、绝缘材料等产品内部化学反应速率时,发现反应速率 k 符合下式规律:

$$k = Ze^{-E/RT} \quad (10)$$

式中, T 为热力学温度, K; E 为表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; Z 为频率因子, h^{-1} ; R 为气体常数, 一般取 $8.314 J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$ 。

根据文献[6],在一定温度范围内,橡胶热氧老化的反应速率 k 与热力学温度的倒数 $1/T$ 的关系符合阿累尼乌斯方程。因此,本文假定橡胶热氧老化过程中,分子链断链和交联的速率也符合阿累尼乌斯模型。根据上述分析,可以建立橡胶性能退化量模型:

$$D(t) = m(e^{Z_1 t e^{-E_1/RT}} A_{10} + e^{Z_2 t e^{-E_2/RT}} A_{20}) \quad (11)$$

利用 NBR 热氧老化相关试验数据,进行上述模型中的参数估计,得到橡胶材料性能与时间、环境温度间的关系式。该模型可以得到常温(25℃)条件下橡胶材料的退化趋势,结合工程中常用的性能退化失效阈值,可给出橡胶材料的老化寿命评估。

4 模型验证与分析

由于 NBR 在正常工作应力下的老化速率较

慢,因此本研究选择热氧加速老化试验数据验证模型的有效性。

从加速试验的本质来看,保持老化机理的一致性是非常重要的。NBR 的分解温度在 300℃ 左右,质量在 100℃ 左右出现明显下降趋势,表明某些成分出现分解^[1]。

因此本次选择 60~100℃ 温度下的压缩永久变形保持率作为模型的验证基础。NBR 试样分别在 100, 90, 80, 70 和 60℃ 下压缩永久变形保持率随时间的变化规律如图 1 所示^[7]。

目前工程中一般采用 $P-t$ 二元模型描述橡胶老化过程中性能变化指标 P 与老化时间 t 的关系,即

$$P = Ae^{-kt^\alpha} \quad (12)$$

式中, P 为橡胶性能指标,可取压缩应力、压缩永久变形等; k 为性能变化速度常数,与热力学温度倒数 $1/T$ 的关系符合阿累尼乌斯方程; A 为常数; α 为常数, $0 < \alpha \leq 1$ 。

将公式(10)代入式(12),可得

$$P = Ae^{-Ze^{-E/RT} t^\alpha} \quad (13)$$

根据 100, 90, 80, 70 和 60℃ 下 NBR 压缩永久变形保持率退化数据,采用最小二乘拟合方法,确定出公式(13)中的模型参数。待估参数 Z , E 和 α 的估计值分别为 $3.2863 \times 10^4 h^{-1}$, $0.4441 J \cdot mol^{-1}$, 0.6008 。

由此模型得到各温度下的压缩永久变形保持率退化曲线如图 1 所示。

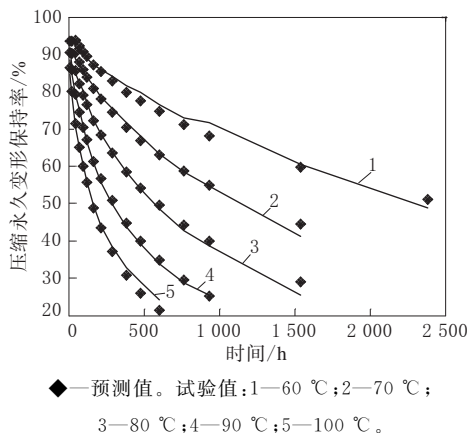


图 1 基于 $P-t$ 二元模型的压缩永久变形保持率老化轨迹

通过对比分析试验观测值与回归估计值,得到 P - t 二元模型的压缩永久变形保持率残差,如图 2 所示。

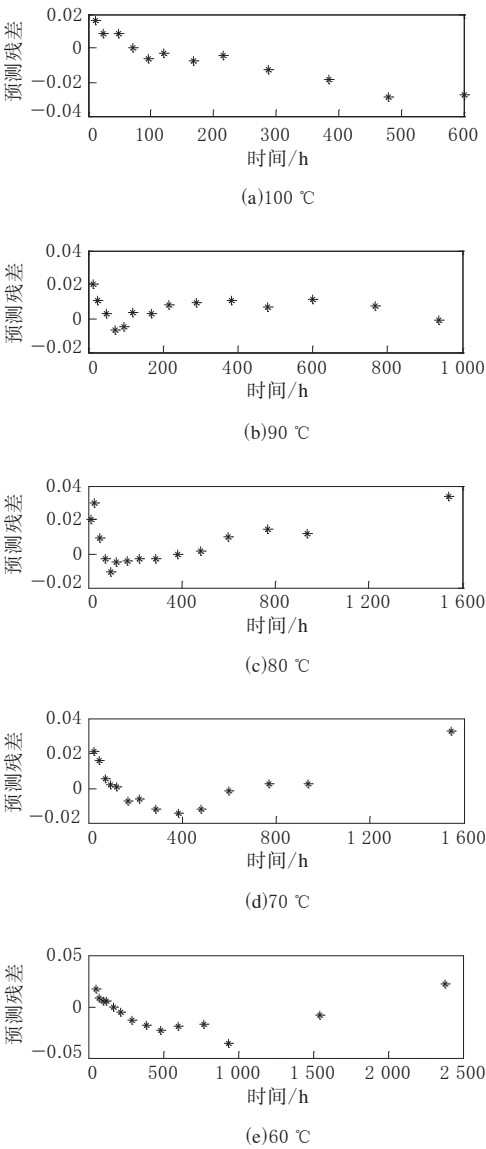


图 2 基于 P - t 模型各温度下的压缩永久变形保持率残差示意

对已得的基于 Kinetics 状态转移的橡胶性能退化量模型进一步处理,可得

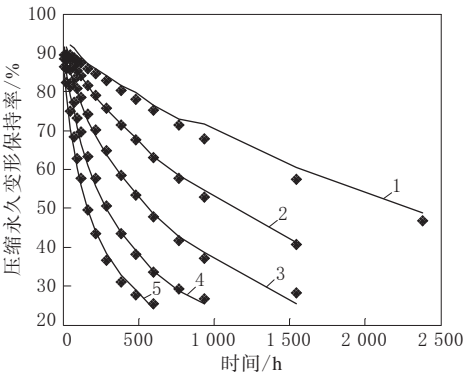
$$D(t) = m_1 e^{Z_1 t e^{-E_1/RT}} + m_2 e^{Z_2 t e^{-E_2/RT}} \tag{14}$$

式中, $m_1 = m A_{10}$, $m_2 = m A_{20}$ 。

根据 100,90,80,70 和 60 °C 下 NBR 压缩永久变形保持率退化数据,采用最小二乘拟合方法,确定出公式(14)中的模型参数。待估参数分别为 m_1, m_2, Z_1, Z_2, E_1 和 E_2 ,相应的估算值分别为

0.234 1,0.674 6,1.022 2 $\times 10^4$ h $^{-1}$,8.703 1 $\times 10^6$ h $^{-1}$,0.649 3 J $\cdot$ mol $^{-1}$ 和 0.680 4 J $\cdot$ mol $^{-1}$ 。

由此模型得到各温度下的压缩永久变形保持率退化曲线如图 3 所示。通过对比分析试验观测值与回归估计值,得到基于 Kinetics 模型的压缩永久变形保持率残差图,具体如图 4 所示。



注同图 1。

图 3 基于 Kinetics 模型的压缩永久变形保持率老化轨迹

根据上述分析结果,各温度下两模型的预测残差对比如表 1 所示。

表 1 基于 Kinetics 模型各温度下两模型的

预测残差对比						$\times 10^{-3}$
项 目	温度/ $^{\circ}\text{C}$					总计
	100	90	80	70	60	
P - t 模型	2.6	1.1	3.2	2.5	4.0	13.4
Kinetics 模型	6.1	3.7	2.6	0.96	6.3	19.6

从表 1 可以看出,Kinetics 模型在压缩永久变形保持率退化预测方面与现有模型精度基本一致。对比图 2 和 4 可以发现,两模型在各温度下的观测残差曲线都存在明显的波动,这与试验样本量较少有关,无法排除 NBR 个体样本性能差异性的影响。

5 结论

(1)建立了基于 Kinetics 状态转移的 NBR 老化模型,验证了微观缺陷状态转移模型在 NBR 热氧老化过程中的可行性,很好地描述了橡胶密封材料老化过程中性能退化规律。

(2)利用热氧老化加速退化试验数据给出了 NBR 密封性能的回归方程,与传统方法相比,本

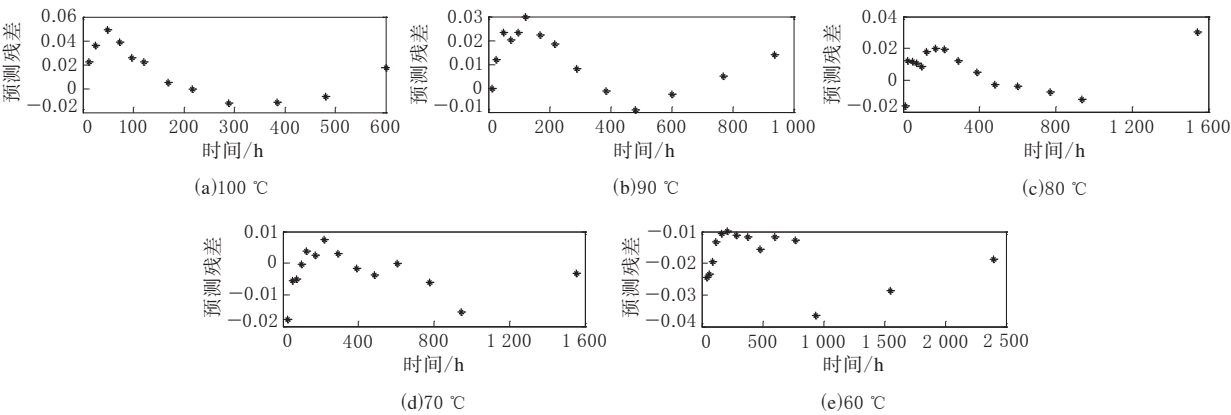


图 4 基于 Kinetics 模型各温度下的压缩永久变形保持率残差示意

方法利用了微观机理,更能有效地预测橡胶密封性能的退化轨迹,为 NBR 寿命的评估提供了可靠依据。

参考文献:

[1] 肖琰.天然橡胶硫化胶的热氧老化研究[D]. 西安:西北工业大学,2006.
[2] 黄远红,张凯,梅军,等. 丁基橡胶密封材料的老化研究[J]. 润滑与密封,2009,4(7):44-49.
[3] 禹权,黄承亚,叶素娟,高定伸、低压缩永久变形丁腈橡胶性

能的研究[J]. 特种橡胶制品,2007,28(3):30-31.

[4] 苏海博. 基于 Kinetics 模型的加速退化试验技术研究[D]. 北京:北京航空航天大学,2010.
[5] Michael J LuValle, Bruce G Lefevre, SriRaman Kannan. Design and Analysis of Accelerated Tests for Mission Critical Reliability[M]. Florida: CRC Press, 2004.
[6] 张凯,黄渝鸿,马艳,等. 丁基橡胶密封材料贮存寿命的预测[J]. 四川化工,2004,7(1):4-6.
[7] 关进创. 轴承橡胶密封材料寿命预测方法的研究[D]. 大连:大连海事大学,2011.

收稿日期:2014-08-04

Modeling of Ageing Property of Nitrile Butadiene Rubber Based on Kinetics Model

ZHANG Kun, YAO Jin-yong, JIANG Tong-min

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: In this study, a mathematical model was proposed based on the correlation between mechanical property and microscopic ageing mechanisms of nitrile butadiene rubber (NBR) material, in order to predict the performance change of NBR sealing during ageing process. Oxidative cross-linking and molecular chain scission were two main microscopic mechanisms, which could induce performance degradation of NBR. The degradation trend of mechanical property was revealed by Kinetics model considering both mechanisms. And then the thermal-oxidative ageing model of NBR was developed for seal service life evaluation. Compression set of NBR was obtained by thermal-oxidative accelerated ageing tests at different temperatures. The results showed that, NBR ageing model based on the Kinetics model was effective compared with the current ageing model for rubber. The modeling process associated mechanical property with microscopic ageing mechanisms was a new approach for ageing analysis of rubber, which would be used for ageing life evaluation of all rubbers.

Key words: nitrile butadiene rubber; ageing; Kinetics model; microscopic flaws; mechanical property

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告